DRUCKABHÄNGIGKEIT DER WÄRME- UND TEMPERATURLEITFÄHIGKEIT VON SILBERBROMID UND -JODID

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der
Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

FRITZ BREMER
aus Adelebsen

Göttingen 1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0074

DRUCKABHÄNGIGKEIT DER WÄRME- UND TEMPERATURLEITFÄHIGKEIT VON SILBERBROMID UND -JODID

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der
Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

FRITZ BREMER
aus Adelebsen

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Prof. Dr. J. Nölting

Korreferent: Prof. Dr. P. Haasen

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1975

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Dres. h. c. W. Jost, Herrn Professor Dr. J. Nölting und Herrn Professor Dr. H. Gg. Wagner, danke ich sehr für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit sowie für zahlreiche und fruchtbare Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner den Angehörigen der Werkstätten unter Leitung der Herren W. Knorr, H. Nolte und K. Baumbach.
Besonders danke ich hier Herrn W. Meyer und Herrn K. Pape für die stets erwiesene Hilfsbereitschaft und für die tatkräftige Unterstützung bei der Lösung apparativer Probleme.

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Zusammenfassung 1

2. Einleitung und Problemstellung 3

3. Zusammenfassung früherer Arbeiten 5

4. Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit
4.1 Allgemeine Zusammenhänge 8
4.2 Wärmeleitfähigkeit 11
4.3 Temperaturleitfähigkeit 13
4.4 Messmethode 14

5. Die Apparatur
5.1 Der Autoklav 17
5.2 Die Messzelle 19
5.3 Die elektrischen Durchführungen 21
5.4 Regelung der Mantelheizung 24

6. Experimentelle Einzelheiten
6.1 Darstellung der Substanzen 27
6.2 Versuchsablauf 28
6.3 Messungen an AgBr 33
6.4 Messungen an AgJ 37

7. Diskussion 44

8. Anhang
Tabelle 1: Dichten von AgBr und AgJ 51
Tabelle 2: Umwandlungsenthalpien
AgJ II ⟶ AgJ I 52
Tabelle 3: Umwandlungstemperaturen
AgJ II ⟶ AgJ I 52
Tabelle 4: Spez. Wärmen von AgJ 53

Literaturverzeichnis 55

1. Zusammenfassung

Messungen charakteristischer Stoffeigenschaften und thermodynamischer Grössen von Ionenkristallen sind notwendig, um z. B. Diffusionsprozesse, elektrische Leitfähigkeit und Strukturumwandlungen interpretieren zu können. Die Silberhalogenide erscheinen durch teilweise aussergewöhnliches Verhalten für derartige Untersuchungen besonders geeignet. Ihre spezifischen Wärmen zeigen beispielsweise ausgeprägte Fehlordnungsanomalien. Mit diesem Befund sind grosse Fehlordnungsgrade verbunden. Quantitative Auswertung der spezifischen Wärme führt zu Aussagen über Konzentration der Fehlstellen, Fehlordnungsenthalpie und Umwandlungswärmen. Bei Normaldruck sind Silberhalogenide genau untersucht worden. Informationen über ihr Verhalten bei Drucken in der Grössenordnung von einigen kbar sind jedoch weitgehend unbekannt. Da spezifische Wärmen einen relativ einfachen Ansatz zur Bestimmung von Fehlstellen in Ionenkristallen liefern, die direkte Messung von c_p mit einem adiabatischen Kalorimeter unter diesen Bedingungen jedoch nicht möglich ist, wurde eine Methode erprobt, spezifische Wärmen aus Messwerten für Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit zu berechnen. Dabei muss die Dichte als Funktion von Druck und Temperatur bekannt sein.

Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten von AgBr und AgJ werden mit steigender Temperatur kleiner. Durch Einwirkung von Druck werden sie zu grösseren Werten verschoben. Die mit einem

dynamischen Verfahren bestimmten Temperaturleitfähigkeiten zeigen bei der Umwandlung AgJ II ⟶ AgJ I besonders auffällige Veränderungen. Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen ist gut reproduzierbar. Trotz verschiedener Aufheizgeschwindigkeiten ist die Streuung der Messwerte nicht grösser als 1 K. Mit der Steigung der Gleichgewichtskurve AgJ II / AgJ I im P - T Zustandsdiagramm wurden Umwandlungsenthalpien bestimmt. Bei Normaldruck und 147 °C ist

$$\Delta H_u(147\ ^\circ C) = 5964\ J\ mol^{-1}$$

Bis zum Tripelpunkt bei 3000 bar und 100 °C fällt die Umwandlungsenthalpie linear auf

$$\Delta H_u(Trpkt.) = 5297\ J\ mol^{-1}$$

Messungen an AgBr dienten der Erprobung von Apparatur und Auswerteverfahren. Eine quantitative Auswertung ihrer spezifischen Wärme ist zunächst noch nicht möglich. Der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit ist mit den klassischen Vorstellungen der Wärmeleitung (Debye) zu erklären. Die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme ist durch eine einfache thermodynamische Betrachtung abgeleitet und mit Messwerten am AgJ bestätigt worden.

2. Einleitung und Problemstellung

In einem ideal kristallisierten Festkörper sind die Bausteine regelmässig und vollständig zu einem Kristallgitter zusammengefügt. Dieses ideale Bild wird jedoch nie verwirklicht. In jedem realen Gitter treten u.a. Punktfehlstellen auf, deren Konzentration mit steigender Temperatur wächst. Die Bildung dieser Fehlstellen ist ein reversibel verlaufender Prozess; ihre Konzentration ist nur eine Funktion von Temperatur und Druck.

In dieser Arbeit sollte der Einfluss des Drucks auf die Fehlordnung im Silberbromid und Silberjodid untersucht werden. Informationen über das Auftreten von Fehlstellen sollten, wie schon bei anderen Untersuchungen [2] , aus Werten der spez. Wärme gewonnen werden. Da die Bildung von Fehlstellen Energie erfordert, muss die spez. Wärme einen nur auf diese Bildung bezogenen Anteil enthalten.

Die direkte Messung spez. Wärmen in einem Hochdruckautoklaven ist jedoch besonders problematisch, da insbesondere die Wärmeleitung und Konvektion erhebliche Fehlerquellen darstellen. Es wurde daher ein Verfahren ausgewählt, welches durch Messung der Wärmeleitfähigkeit λ und der Temperaturleitfähigkeit a einen unmittelbaren Zugang zur spez. Wärme ermöglicht. Zwischen diesen drei Stoffgrössen und der Dichte ϱ besteht der einfache Zusammenhang:

$$c_p = \frac{\lambda}{\varrho a}$$

Angaben über die Dichte der untersuchten Silberhalogenide als Funktion von Druck und Temperatur erhält man aus Messungen des Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität [18 - 21] . Wärmeleitfähigkeit λ und Temperaturleitfähigkeit a werden mit einer Apparatur gemessen, die speziell für diese Untersuchungen angefertigt wurde. Beide Stoffgrössen werden unmittelbar nacheinander gemessen, wobei der Druck unverändert bestehen bleibt. Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen im AgJ soll Aufschluss über die Gleichgewichtskurve AgJ II / AgJ I geben und für die Berechnung der Umwandlungsenthalpien benutzt werden.

Neben diesen Messungen sollten im Rahmen dieser Arbeit Erfahrungen mit Hochdruckapparaturen gewonnen werden. Gasdruck in der Grössenordnung von einigen kbar bereitet besonders bei der Durchführung elektrisch isolierter Drähte Schwierigkeiten.

3. Zusammenfassung früherer Arbeiten

Silberhalogenide zählen zu denjenigen Ionenkristallen, die schon seit Ende des 19. Jahrhunderts wegen ihrer anomalen Eigenschaften besonders häufig zu experimentellen Untersuchungen ausgewählt wurden. Messungen zur Aufklärung ihrer Gitterstruktur und Fehlordnung sind mit den verschiedensten Methoden ausgeführt worden. Besonderes Interesse galt dabei dem Silberjodid mit seinen 5 verschiedenen Modifikationen und seiner Hochtemperaturphase (α -AgJ) mit ausserordentlich hoher elektrischer Leitfähigkeit.

Erste Untersuchungen an Silberjodid wurden von Werneke [3] vorgenommen. Er beobachtete bei einer Temperatur von 138 ^{o} C eine Veränderung der Farbe von gelb nach rot. Die Veränderung der Form mit steigender Temperatur wurde schon von Lehmann [4] erkannt. Die hexagonale Struktur bei Zimmertemperatur wird beim Erwärmen regulär. Mit dieser Änderung der Form ist eine Kontraktion des Volumens verbunden [5] . Daraus folgerte Tammann [6] , dass die Gleichgewichtskurve zwischen β -AgJ und α -AgJ negative Steigung habe, die Umwandlungstemperatur also mit steigendem Druck fällt.

Um diese Erkenntnisse besser interpretieren zu können, ist die Aufklärung der Gitterstruktur von AgJ unumgänglich. Natürlich vorkommendes Silberjodid (Jodargyrit) hat Wurzitstruktur [7] . Es wird in der Literatur gewöhnlich mit β -AgJ oder AgJ II bezeichnet. Mit der beträchtlichen

Volumenverkleinerung von 5.4 % [7] wandelt es sich bei einer Temperatur von 147 °C [8] [9] und Normaldruck in seine Hochtemperaturmodifikation um. Dieses α-AgJ (bzw. AgJ I) ist bis zum Schmelzpunkt stabil und zeichnet sich durch eine ausserordentlich hohe elektrische Leitfähigkeit [10] aus. Die Jodionen bilden ein kubisch raumzentriertes Gitter, wobei ihr Abstand von 4.58 Å bei β-AgJ auf 4.37 Å [7] gesunken ist. Messungen von L. W. Strock [11, 12] zeigen, dass die Kationen statistisch auf die Lücken des kubisch raumzentrierten Jodgitters verteilt sind.

Neben dem hexagonalen β-AgJ existiert bei Zimmertemperatur eine kubisch flächenzentrierte Modifikation mit Zinkblendestruktur, die auch als γ-AgJ (bzw. AgJ II') bezeichnet wird. Eine weitere Modifikation wurde von Tammann [6] bei Drucken über 3000 bar gefunden, sie hat nach Angabe von R. B. Jacobs [13] NaCl-Struktur. In dieser Modifikation sinkt der Abstand benachbarter Jodatome auf 4.29 Å.

Messungen spezifischer Wärmen von AgJ bei Normaldruck zeigen in der Nähe des Umwandlungspunktes von AgJ II/II' ⟶ AgJ I einen steilen Anstieg. Er ist mit einer im gleichen Mass ansteigenden Zahl von Fehlstellen verknüpft. Die aussergewöhnliche Tatsache, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient des β-AgJ negativ ist, lässt vermuten, dass diese temperaturabhängige Zahl von Fehlstellen auch durch Einwirkung äusseren Drucks verändert werden kann.

Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von AgBr sind von Pochapski

14 bei Normaldruck bestimmt worden. Spezifische Wärmen, die aus diesen Werten nach

$$c_p = \frac{\lambda}{\varrho\, a}$$

berechnet wurden, zeigen wenig Übereinstimmung mit kalorimetrischen Messungen [15] [16] .

B. U. Mogilevskii und A. F. Chudnovskii [17] haben die Wärmeleitfähigkeit von AgJ II bei Normaldruck in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

4. Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit

4.1 Allgemeine Zusammenhänge

Werden zwei Körper von verschiedener Temperatur zusammengefügt, so gleichen sich ihre Temperaturen aus. Dieser Ausgleich wird durch einen Transport von Energie vollzogen, die in Richtung abnehmender Temperatur fliesst. Die Beträge von Wärmestrom und Temperaturgradient sind einander proportional. Diejenige Wärme, die pro Zeiteinheit durch eine Fläche der Grösse Eins fliesst, nennt man den Wärmefluss q und erhält als Grundgleichung für Wärmetransport:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T \qquad (1)$$

λ wird als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet; sie ist eine spezifische Stoffgrösse und temperaturabhängig.

Durch eine Fläche der Grösse dA fliesst pro Zeiteinheit der Wärmestrom $\dot{q} = q \, dA$. Steht diese Fläche nicht senkrecht auf der Richtung des Temperaturgradienten, so erhalten wir als Wärmestrom

$$d\dot{q} = q \, \vec{dA} = -\lambda \operatorname{grad} T \, \vec{dA} \qquad (2)$$

Will man die gesamte Wärme Q berechnen, die in der Zeit $\Delta t = t_2 - t_1$ durch eine endliche Fläche fliesst, so ist

das Integral:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{q}\, dt = \int_{t_1}^{t_2} \left[\int_A -\lambda\, \mathrm{grad}\, T\, \overrightarrow{dA} \right] dt$$

$$= -\lambda \int_{t_1}^{t_2} \left[\int_A |\mathrm{grad}\, T| \cos\alpha\, dA \right] dt \qquad (3)$$

mit

$$\dot{q} = \int_A -\lambda\, \mathrm{grad}\, T\, \overrightarrow{dA}$$

zu lösen. Dazu brauchen wir eine Differentialgleichung, die den Temperaturausgleich als Funktion der Zeit beschreibt.

Im Temperaturfeld wählen wir ein kleines Volumen dV aus, das den Punkt P umschliesst. In diesem Volumenelement entstehe durch einen chemischen oder physikalischen Vorgang gleichmässig Wärme. Pro Volumen- und Zeiteinheit wird die Wärme $\dot{Q}_v$ erzeugt. In dV entsteht so in der Zeit dt die Wärme

$$dQ = \dot{Q}_v\, dV\, dt \qquad (4)$$

Von ihr wird der Teil

$$dQ_1 = \varrho\, c\, dV\, dT \qquad (5)$$

zur Temperaturerhöhung dT des Volumens dV verbraucht.

Der Rest der entstandenen Wärme dringt durch die Oberfläche von dV nach aussen. Nach der Grundgleichung des Wärmeflusses beträgt dieser Anteil

$$dQ_2 = -\lambda \int_A |\mathrm{grad}\, T| \cos\alpha \, dA \, dt \qquad (6)$$

Wir können nun eine Bilanzgleichung aufstellen. Aus

$$dQ = dQ_1 + dQ_2$$

folgt

$$\dot{Q}_v \, dV \, dt = c\varrho \, dV \, dT - \lambda \int_A |\mathrm{grad}\, T| \cos\alpha \, dA \, dt \qquad (7)$$

Benutzen wir den Gauss'schen Satz der Vektorrechnung und teilen Gleichung (7) durch $c\varrho \, dV dt$ so erhalten wir:

$$\frac{\dot{Q}_v}{c\varrho} = \frac{dT}{dt} - \frac{\lambda \, \mathrm{div}(\mathrm{grad}\, T)}{c\varrho} \qquad (8)$$

Mit $\mathrm{div}(\mathrm{grad}\, T) = \Delta T$ (Δ = Laplace'scher Operator) und $\lambda / c\varrho = a$ gilt schliesslich

$$\frac{dT}{dt} = a \, \Delta T + \frac{\dot{Q}_v}{c\varrho} \qquad (9)$$

a wird als Temperaturleitfähigkeit bezeichnet und ist wie λ eine charakteristische Stoffeigenschaft.

Die Temperatur T ist von Ort und Zeit abhängig. Für eine Hochdruckapparaturen sinnvoll angepasste zylindrische Anordnur

wird aus Gl. (9)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \frac{\dot{Q}_v}{c\,S} \qquad (10)$$

4.2 Wärmeleitfähigkeit

Zur einfachen Lösung der Differentialgleichung bietet sich an, die Temperatur nur von der Raumkoordinate r abhängig zu machen. Schliessen wir weiter einen wärmeerzeugenden Prozess im Innern der Probe aus, so wird aus Gl. (10)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad (11)$$

Im stationären Zustand ist $\partial T/\partial r = 0$ und

$$0 = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad (12)$$

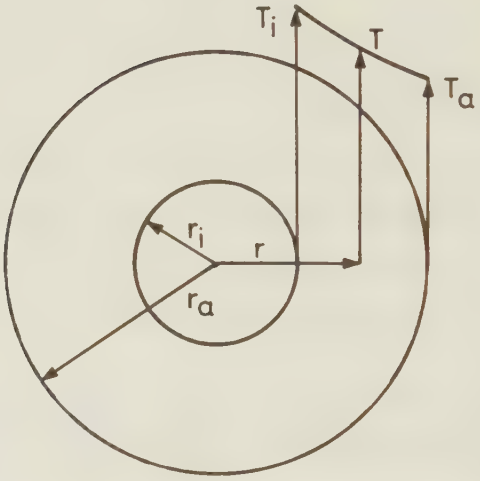
Durch Integration von Gl. (12) folgt

$$T = A \ln r + B \qquad (13)$$

Sind die Wandtemperaturen T_a und T_i gegeben, so gilt für eine beliebige Temperatur T auf einem Zylinder mit dem Radius r $(r_i < r < r_a)$

$$\bar{T} = \bar{T}_a + \frac{\bar{T}_i - \bar{T}_a}{\ln r_a/r_i} \ln \frac{r_a}{r} \qquad (14)$$

$$\bar{T}_i - \frac{\bar{T}_i - \bar{T}_a}{\ln r_a/r_i} \ln \frac{r}{r_i}$$



Stationäres Temperaturfeld eines Hohlzylinders bei Wärmefluß in radialer Richtung nach außen.

Somit können wir die durch den Zylindermantel strömende Wärmemenge berechnen:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = -\lambda\, dF\, \frac{d\bar{T}}{dr}$$

$$= -\lambda\, 2\pi r \ell\, \frac{\bar{T}_i - \bar{T}_a}{\ln r_a/r_i}\, \frac{1}{r} \qquad (15)$$

4.3 Temperaturleitfähigkeit

Erhöht man die Temperatur des Aussenmantels einer zylindrischen Probe mit konstanter Geschwindigkeit k , so entsteht ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur T_a und der Zeit t :

$$\overline{T}_a = k\,t \tag{16}$$

Die Temperatur im Inneren der Probe ist dann eine Funktion von r und t . Nach Carslow und Jaeger [1] ist diese Temperatur

$$\overline{T}_i = \overline{T}(r,t) = k\,t - \frac{k\,(r_a^2 - r_i^2}{4\,a} \tag{17}$$

und die Temperaturdifferenz

$$\Delta\overline{T} = \overline{T}_a - \overline{T}_i = \frac{k\,(r_a^2 - r_i^2)}{4\,a} \tag{18}$$

4.4 Messmethode

Messungen der Wärmeleitfähigkeit im stationären Zustand sind möglich, wenn Temperaturgradient und Wärmefluss pro Flächeneinheit bestimmt werden können. Kugelförmige Proben, die eine Heizung vollständig umschliessen, erlauben eine genaue Messung des Wärmeflusses, sind wegen ihrer schwierigen Herstellung für experimentelle Untersuchungen jedoch weitgehend ungeeignet. Die Messung von λ und a an Platten mit endlicher Dicke erscheint wegen der schlechten Raumausnutzung im zylinderförmigen Messraum eines Autoklaven nicht sinnvoll.

Die einem Autoklaven am besten angepasste Anordnung zur Messung von Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit besteht aus einer zylindrischen Probe, die wahlweise längs ihrer Achse oder über den Aussenmantel beheizbar ist. Dabei ist ein Verhältnis zwischen Länge und Radius von 5 ausreichend [22], um in der Messebene radialen Wärmefluss zu gewährleisten. Darüber hinaus müssen an zwei Stellen der Probe, in verschiedener Entfernung zur Achse, Temperaturmessfühler vorhanden sein. Diese Temperaturmessfühler sind auf einer in der Mitte des Zylinders liegenden Querschnittsfläche anzuordnen.

Erzeugen wir mit einem Heizfinger, der in der zentrischen Bohrung längs der Zylinderachse untergebracht ist, eine bekannte Wärmemenge $\dot{Q}$, messen mit den Temperaturmessfühlern die Temperaturen T_a und T_i und bestimmen die dazugehörenden Radien r_a und r_i, so ist die Wärmeleitfähig-

keit

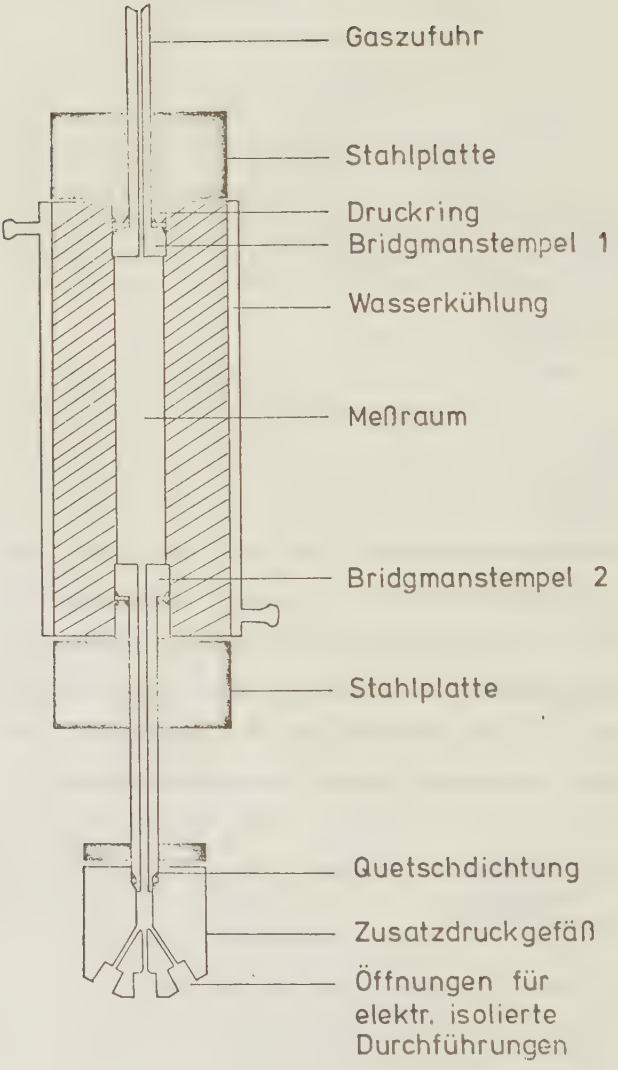
$$\lambda = \frac{\frac{Q}{\ell} \ln \frac{r_a}{r_i}}{2\pi (T_i - T_a)} \qquad (19)$$

Werte der Temperaturleitfähigkeit a erhält man, wenn die Temperatur des Aussenmantels mit konstanter Geschwindigkeit k erhöht und die Temperaturdifferenz zwischen den Messfühlern beobachtet wird. Mit der bekannten Anordnung der Temperaturmessfühler kann a aus diesen Messwerten berechnet werden:

$$a = \frac{k \left(r_a^2 - r_i^2\right)}{4 \Delta T} \qquad (20)$$

Grundsätzlich lassen sich so durch Messung von zwei Temperaturdifferenzen c_p-Werte bestimmen, wenn die Aufheizgeschwindigkeit k , die Wärmeproduktion $\dot{Q}$ des Heizfingers und die Dichte als Funktion von Druck und Temperatur bekannt sind. Dabei gehen Parameter, die sich aus den geometrischen Abmessungen der Apparatur ergeben, als praktisch konstanter Faktor in die Berechnung von c_p ein. Die Messung der Temperaturdifferenz kann unmittelbar nacheinander vorgenommen werden, wobei der Druck unverändert bestehen bleibt.

Abb. 1


Gaszufuhr
Stahlplatte
Druckring
Bridgmanstempel 1
Wasserkühlung
Meßraum
Bridgmanstempel 2
Stahlplatte
Quetschdichtung
Zusatzdruckgefäß
Öffnungen für
elektr. isolierte
Durchführungen

5. Die Apparatur

5.1 Der Autoklav (Abb. 1)

Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Ionenkristallen sollten bis zu deren Schmelzpunkten gemessen werden. Die Messzelle sollte daher bis zu Temperaturen von etwa 600 °C aufgeheizt werden können. Für diesen Temperaturbereich ist es nur möglich, einen innenbeheizten Autoklaven zu entwickeln. Da die Festigkeit von Stählen mit steigender Temperatur normalerweise drastisch abnimmt, war besondere Sorgfalt auf die Auswahl des Autoklavenmaterials zu verwenden.

Ein Stahl, dessen Festigkeit bis 500 °C nahezu konstant bleibt, wird von der DEW unter der Bezeichnung ATS 270 gefertigt. Er erreicht seine ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, wenn er nach seiner Formgebung zum Zwischenauslagern 8 Stunden bei einer Temperatur von 710 - 730 °C getempert wird. Mit einer Geschwindigkeit von 55 K/h wird das Formstück auf 620 °C abgekühlt, zum Endauslagern für 8 Stunden auf einer Temperatur zwischen 610 und 630 °C gehalten und anschliessend an der Luft abgeschreckt.

Der Autoklav (Abb. 1) hat eine länge von 344 mm und ist zentrisch mit einer Bohrung von 39 mm Ø versehen. Diese Bohrung wird an ihren Enden mit Bridgmanstempeln verschlossen. Zur Aufnahme dieser Stempel ist die zylindrische Bohrung in einer Tiefe von 46 bzw. 56 mm auf einen Durchmesser von 42 mm ausgedreht worden. Der Aussendurchmesser des Autoklavenkörpers beträgt 146 mm.

Bridgmanstempel bewirken eine besondere Form der Selbstdichtung. Sie werden in die erweiterte Bohrung des Autoklaven eingepasst und mit einer durchbohrten Stahlplatte, die an die Stirnfläche des Autoklaven geschraubt wird, in diesen Sitz gepresst. Dadurch wird die Dichtungsscheibe aus Perbunan auseinandergedrückt und verschliesst so den Autoklaven. Erhöhen wir den Druck im Autoklaven, wird diese Scheibe immer stärker gepresst und kontinuierlich den Dichtungsanforderungen angepasst. Deltaringe aus Kupfer verhindern ein Wegfliessen der Dichtungsscheibe. Da Perbunan nur bis zu 150 °C verwendbar ist, wird der Aussenmantel des Autoklaven mit Wasser gekühlt.

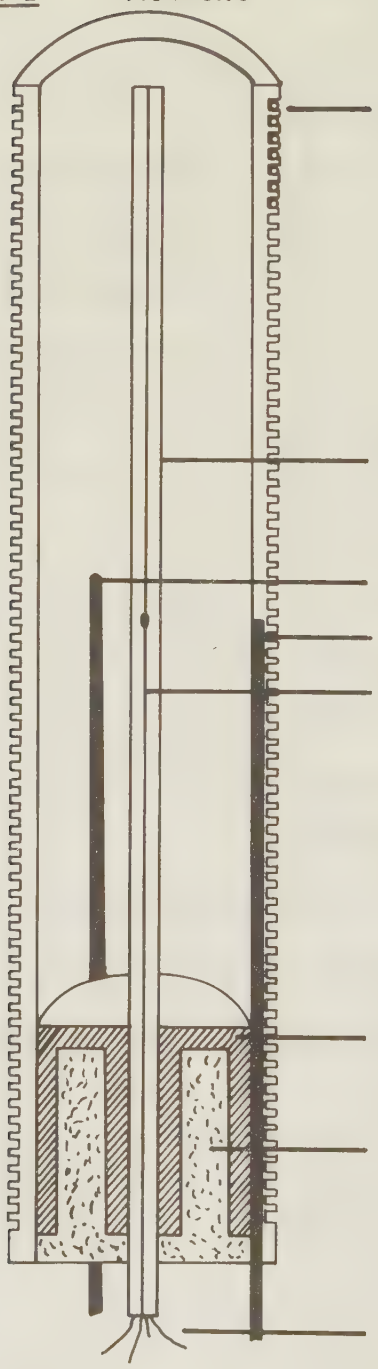
Der obere Bridgmanstempel ist mit einer 3 mm Ø Bohrung versehen und dient nur als Druckleitung. Er wird mit einer linsenförmigen Metalldichtung an ein Kapillarsystem angeschlossen. Die Bohrung des unteren Bridgmanstempel nimmt die elektrischen Zuleitungen auf. Um Störeinflüsse der Temperatur auf die Dichtung elektrisch isolierter Durchführungen zu umgehen, wird dieser Bridgmanstempel mit einer Quetschdichtung an ein Zusatzdruckgefäss angeschlossen. Es wird auf Zimmertemperatur gehalten und dient nur der Aufnahme elektrisch isolierter Durchführungen.

5.2 Die Messzelle (Abb. 2)

Ein 11 cm langes Edelstahlrohr hat einen Innendurchmesser von 20 mm und einer Wandstärke von 2.5 mm. Es ist in einer eingefrässten Nute bifilar mit Mantelheizleiter (1 mm Ø) umwickelt. In der Innenwandung befinden sich 3 Schlitze zur Aufnahme von Mantelthermoelementen. Um besseren Wärmekontakt zwischen den Thermoelementen und der Probe zu gewährleisten, wird die Innenfläche des Zylinders mit Silberblech (0.1 mm) ausgekleidet. Thermoelement 1 (Ni/NiCr) befindet sich in der Mitte der Probe und dient zur Temperaturregelung des Mantels. Thermoelement 2 (Pt/PtRh) ist in gleicher Höhe angebracht und ist zur Messung des radialen Temperaturgradienten in der Probe vorgesehen. Ein zusätzliches Thermoelement 3, dessen Ende um 1 cm gegen die Thermoelemente 1 und 2 verschoben ist, soll Aufschluss über den Temperaturgradienten in axialer Richtung geben. Das Rohr ist durch einen Boden abgeschlossen, der die Thermoelemente in ihren Nuten hält und gleichzeitig der Aufnahme des Heizfingers dient.

Der Heizfinger besteht aus einer 11 cm langen Zweilochkapillaren (Al_2O_3) und ist auf 9 cm Länge mit einer gleichmässigen Wicklung aus Pt-Draht (Ø 0.05 mm) versehen. Über diese Heizwicklung wird ein gut passendes Rohr aus Al_2O_3 geschoben. Es ist aussen in axialer Richtung so geschlitzt, dass ein Thermoelement (Th 4) eingekittet werden kann. Der so gefertigte Heizfinger wird bei 700 °C im Muffelofen ausgeglüht und der überstehende Kitt weggeschliffen. Sein Aussendurch-

Abb.: 2 Meßzelle



messer beträgt 2.7 mm. Dieser Heizfinger wird mit einem Passtück in die Achse der Messzelle gebracht und mit dem Boden verkittet. Mit dieser apparativen Anordnung ist es möglich, Proben einfach auszuwechseln.

Drei Stützsäulen werden in die unteren Bridgmanstempel geschraubt. An ihnen wird die Messzelle so befestigt, dass sie sich in der geometrischen Mitte des Autoklavenhohlraums befindet. Thermoelemente und Heizdrähte gelangen durch die Bohrung des Bridgmanstempels zum Zusatzdruckgefäss und werden hier isoliert nach aussen geführt.

An diesem Bridgmanstempel wird ein dünnwandiges Edelstahlrohr befestigt. Sein Aussendurchmesser ist gleich dem Innendurchmesser des Autoklaven. Es schliesst mit der Oberkante der Messzelle ab. Der Hohlraum zwischen diesem Rohr und der Messzelle wird mit ZrO_2-Pulver ausgefüllt und dann mit einer Edelstahlscheibe so verschlossen, dass nur eine Öffnung (20 mm Ø) für die Messzelle bestehen bleibt.

5.3 Elektrische Durchführungen

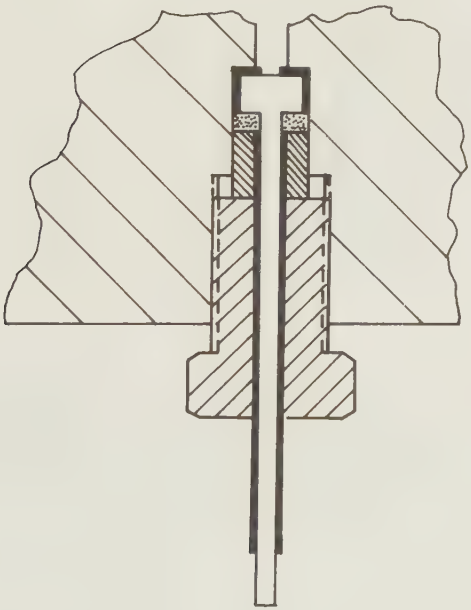
Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit sollten bis zu Drucken von 5 kbar gemessen werden. Einfache konische Stromdurchführungen waren nicht geeignet, da in diesem Druckbereich das Isoliermaterial herausgequetscht wird [18] . Dünne Bohrungen in Hochdruckapparaturen können verschlossen werden, wenn man sie mit einer 60 ^{o} Senkung versieht und

einen "Blindstopfen" ($\sphericalangle$ 59 °) mit einer Schraube in diese Senkung presst. Vorversuche mit durchbohrten Blindstopfen, in deren Bohrung eine Al_2O_3-Mehrfachkapillare mit Uhu plus Endfest 300 geklebt wurde, erwiesen sich zunächst als erfolgsversprechend. Dieser Klebstoff muss bei 180 °C ausgehärtet werden, um seine besten mechanischen Eigenschaften zu entwickeln. Im Vorversuch gefertigte Blindstopfen, die im Trockenschrank ausgehärtet wurden, zeigten sich bis zu Drucken von 5 kbar beständig. Thermoelementdrähte konnten jedoch erst eingeklebt werden, wenn Messzelle, Bridgmanstempel und Zusatzdruckgefäss fest zusammengefügt waren. Da dann ein Aushärten im Trockenschrank nicht mehr möglich war (die Bridgmandichtringe aus Perbunan sind bei 180 °C nicht mehr beständig) konnten die Blindstopfen nur mit einer Heissluftkanone erhitzt werden. Derart behandelte Durchführungen waren auf die Dauer für Druckversuche ungeeignet. Erste Undichtigkeiten traten oft schon bei Drucken von 1 kbar auf. Diese Art der Durchführungen wurde daher verworfen.

Dichtungsprobleme mit Bridgmanstempeln waren bei unseren Untersuchungen unter Hochdruck noch nicht aufgetreten. Es lag daher nahe, elektrisch isolierte Durchführungen nach dem gleichen Prinzip herzustellen. Isolierte Bridgmanstempel zur Durchführung von Heiz- und Thermodrähten sind u.a. in den Instituten für Physikalische Chemie der Universitäten Marburg und Karlsruhe erprobt worden. Kleine Bridgmanstempel (Abb. 3) werden mit einer Kappe aus Novotext isoliert. Der Dichtring ist wieder aus Perbunan. Die Abmessungen

der Stempel wurden so gewählt, dass sie mit durchbohrten Schrauben (M 12) in ihren Sitz gepresst werden konnten. Für die Heizdrähte des Heizfingers wurde der Metallstempel als Stromleiter verwendet. Thermoelementdrähte wurden durch eine sehr dünne (0.5 mm Ø) zentrische Bohrung dieser Bridgmanstempel geführt und dann hart eingelötet.

Abb. 3: Isolierter Bridgmanstempel für elektrische Durchführungen



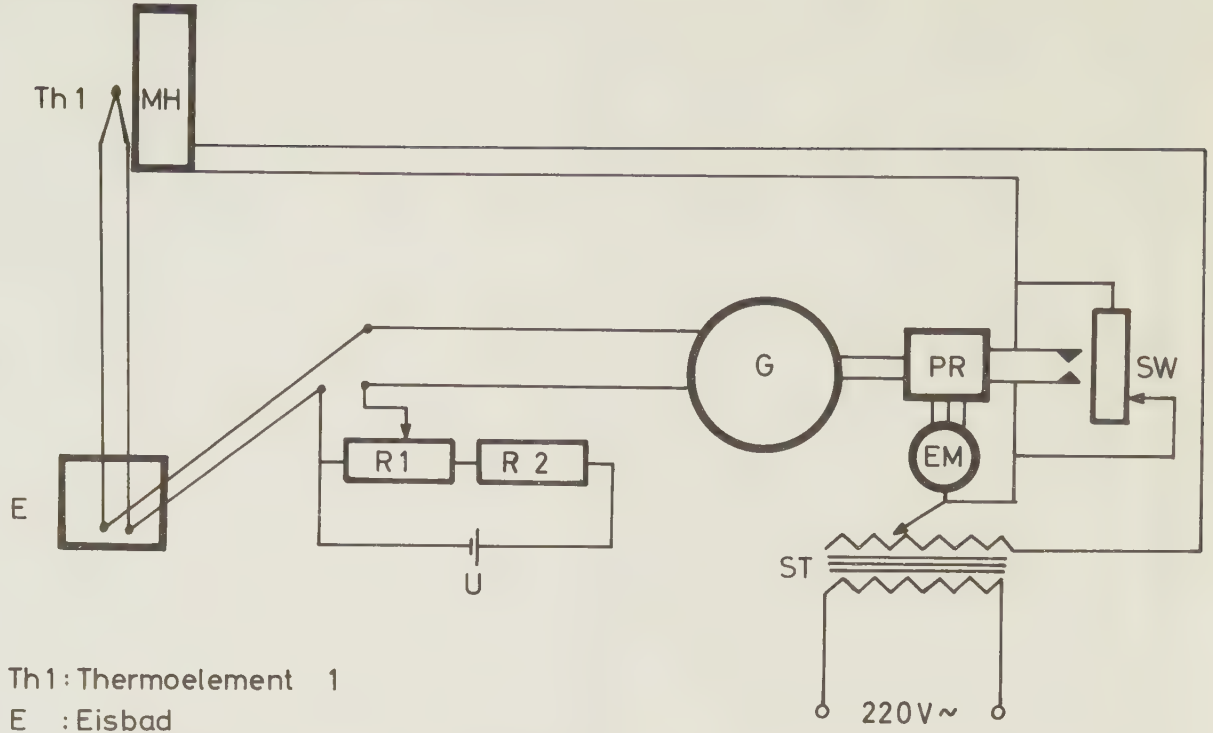
Mantelheizleiter und Mantelthermoelemente sind in durchbohrten Blindstopfen hart eingelötet. Da der Mantel durch Überhitzung und zum Teil durch Legierungsbildung mit dem Lötzinn spröde wird, ist hier besondere Sorgfalt angebracht. Unsachgemäss verlötete Mantelheizleiter und Mantelthermoelemente sind häufige Fehlerquellen, da komprimiertes Gas durch den Mantel in das Isoliermaterial gelangt. Ausserhalb des Autoklaven sinkt der Gegendruck auf 1 bar, so dass der sehr dünne Mantel platzt.

5.4 Regelung der Mantelheizung (Abb. 4)

Thermoelemente mit Schenkeln aus Ni und NiCr zeigen in erster Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen Thermospannung und Temperatur. Sie können daher in einfacher Weise in Regeleinheiten integriert werden, die sowohl geeignet sind, die Temperatur auf einem konstanten Wert zu halten, wie auch linear ansteigende Temperatur-Zeit-Programme zu regeln.

Abb. 4 zeigt eine Skizze der für die Mantelheizung verwendeten Regeleinheit. An einem Motorpotentiometerwiderstand R 1 (100 Ω) fällt durch geeignete Wahl des Widerstands R 2 und der Gleichspannung U eine Spannung von 20 mV ab. Mit einem motorgesteuerten Potentialabgriff kann eine Spannung zwischen 0 und 20 mV frei gewählt werden. Die Geschwindigkeit des Stellmotors ist mit der gewünschten Aufheizgeschwindigkeit abzustimmen. Die Potentiometerspannung

Abb.: 4 Regelung der Mantelheizung



Th 1 : Thermoelement 1
E : Eisbad
G : Galvanometer
PR : Photozellenregler
SW : Schiebewiderstand
EM : Elektromotor
ST : Stelltrafo
MH : Mantelheizung
U : Spannungsquelle
R 1 , R 2 : Widerstände

soll die Thermospannung des Thermoelements 1, hervorgerufen durch eine Temperaturdifferenz zwischen Mantelheizung und Eisbad (E),kompensieren. Die Art der Regelung mit Nullgalvanometer (G) und Photozellenregler (PR) ist Abb. 4 zu entnehmen. Dabei wird der Heizstrom so eingeregelt, dass am Galvanometer kein Spannungsabfall auftritt. Bei ausgeschaltetem Motorantrieb kann die Temperatur der Mantelheizung auf einen konstanten Wert geregelt werden.

Die hier beschriebene Regelung ermöglicht nur Messungen bei Temperaturen, die grösser als die Umgebungstemperatur der Mantelheizung sind. Die Regelschwankungen wurden bei steigender Temperatur grösser, blieben aber im gesamten Temperaturbereich innerhalb 0.1 % der jeweiligen Temperatur.

6. Experimentelle Einzelheiten

6.1 Darstellung der Substanzen

Silberbromid wird am besten aus Silbernitrat (p.a., Merck) und Bromwasserstoffsäure ("suprapur", Merck) dargestellt:

Demineralisiertes Wasser wurde in einer Quarzapparatur zweimal destilliert. Seine Leitfähigkeit ist dann kleiner als $1 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Die zur Fällung von Silberbromid benötigten Glasgeräte wurden sorgfältig mit diesem Wasser gereinigt. Wegen der Lichtempfindlichkeit des Silberbromids wurde die Reaktion unter gelbem Licht ausgeführt. 1-molare Lösungen von $AgNO_3$ und HBr wurden unter ständigem Rühren in eine vorgegebene Menge bidestillierten Wassers langsam eingetropft. Silbernitratlösungen und bidest. Wasser sollten etwa gleiche Volumina einnehmen. Die wässrige Bromwasserstoffsäure ist, bezogen auf $AgNO_3$, in leichtem Überschuss zu verwenden. Die Temperatur bei der Fällung betrug 80 °C, da dann AgBr besonders grosskörnig kristallisiert [24]. Der Niederschlag wurde sorgfältig ca. zehnmal mit bidestilliertem Wasser gewaschen, durch eine Nutsche entwässert und bei Zimmertemperatur im Vakuum vorgetrocknet. Nach anschliessender Trocknung bei 150 °C im Vakuum wurde das pulverförmige AgBr zu Zylindern gepresst. Die durchsichtigen Presskörper wurden mehrere Stunden bei 400 °C getempert dann mit einer zentrischen Bohrung (2.8 mm Ø) versehen und so nachgearbeitet, dass sie in vorbereitete Silbergefässe passten. Diese Probe wurde dann an einer Drehbank zylindrisch

gedreht, um Unebenheiten auszugleichen und einen genauen Sitz in der Messzelle zu gewährleisten.

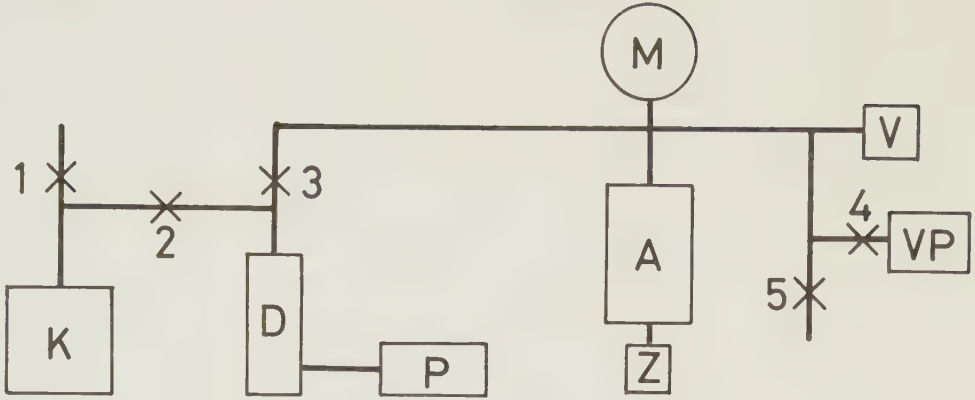
Silberjodid wurde von der Firma Riedel-de-Haen bezogen. Seine Reinheit ist mit 99.9 % angegeben. Diese pulverförmige Ausgangssubstanz wurde, wie AgBr, zu Tabletten gepresst. Sie waren glasklar und wurden erst nach längerem Tempern bei 140 ^{o}C trübe. Die weitere Behandlung ist den AgBr-Presskörpern analog.

6.2 Versuchsablauf (Abb. 5)

Die durchbohrte Probe wird in die Messzelle eingefügt und mit einer zylindrischen Passform, die mit Scheiben aus Zirkondioxid gefüllt ist, abgeckt. Dann schiebt man den Bridgmanstempel mit Messzelle und Isoliermaterial in den Autoklaven. Um eine gleichmässige Kraft auf die Dichtungsscheibe zu übertragen, werden die Schrauben, die Autoklav und Stahlplatte zusammendrücken, mit einem Drehmomentschlüssel angezogen.

Eine einfache Vakuumpumpe ($\sim 10^{-2}$ Torr) evakuiert die gesamte Apparatur; nach mehrmaligem Spülen mit Stickstoff wird das Auslassventil geschlossen und das Kontaktmanometer auf den gewünschten Druck eingestellt. Ein Membrankompressor steigert den Druck im Autoklaven auf den vom Kontaktmanometer vorgegebenen Wert. Hochdruckapparatur und Kompressor werden durch Ventil 2 getrennt und der Kompressor entlüftet.

Abb.: 5 Aufbau der Apparatur



X : Ventile
K : Membrankompressor
D : Drucksteigerer
P : Ölpumpe

M : Kontaktmanometer
V : Elektropneumatisches Ventil
A : Meßautoklav
Z : Zusatzdruckgefäß
VP: Vakuumpumpe

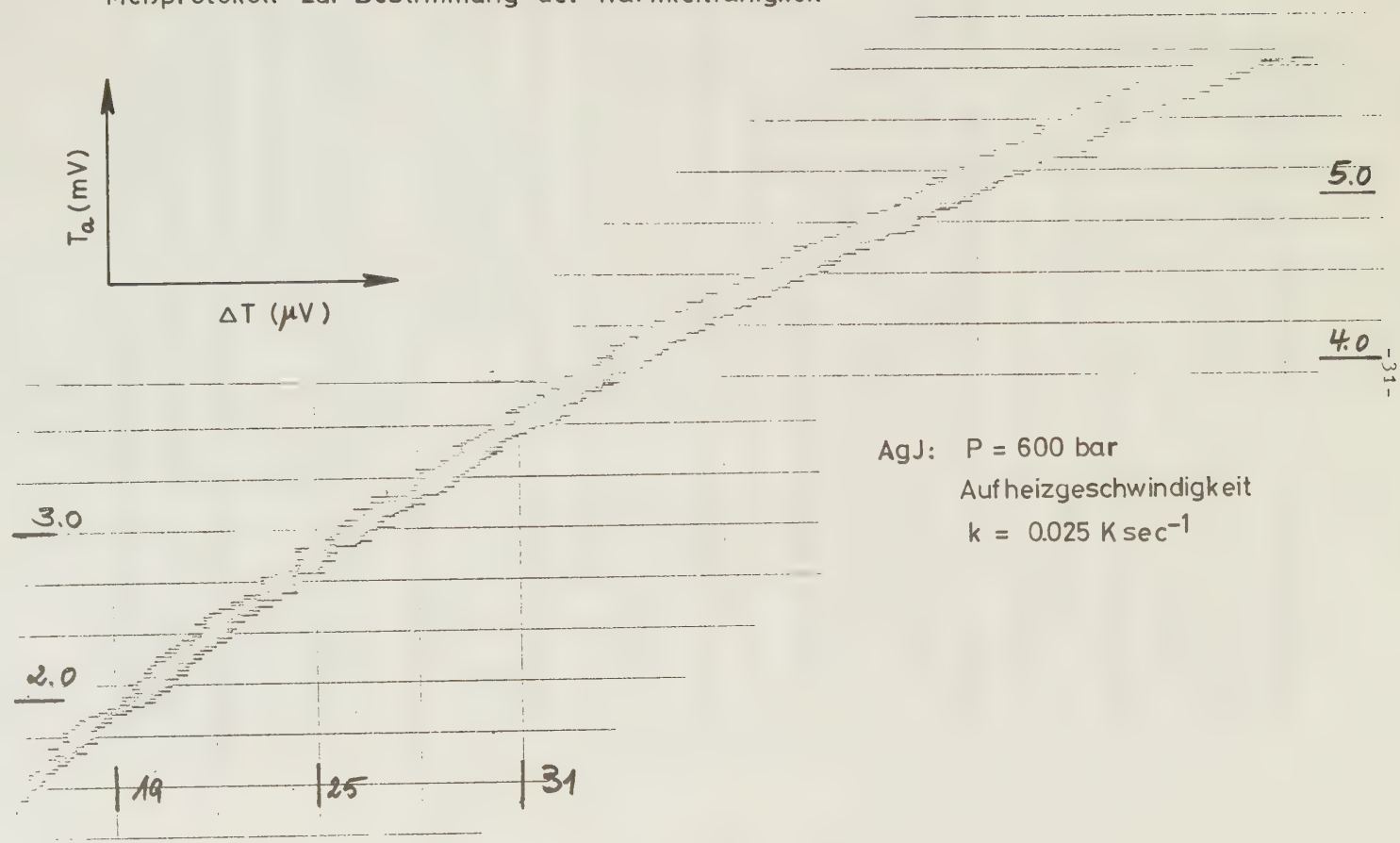
Eventuell auftretende Druckverluste während der Messung können mit dem Drucksteigerer ausgeglichen werden. Der Temperaturunterschied zwischen den Thermoelementen 2 und 4 wird mit einem Nanovoltmeter (Keithley, Modell 180) gemessen und als Funktion der Temperatur im Aussenmantel (Th 1) mit einem Siemensschreiber registriert. Zu Beginn jeder Versuchsreihe muss nach der Drucksteigerung die Anzeige des Voltmeters auf Null justiert werden. Diese Justierung darf bis zum Abschluss einer Versuchsreihe nicht korrigiert werden.

Am Motorpotentiometer wird die Aufheizgeschwindigkeit k vorgewählt und der Motor eingeschaltet. Nach einer kurzen Anlaufperiode hat sich ein Temperaturgefälle aufgebaut, das durch eine Temperaturdifferenz ($\Delta T = T_a - T_i$) angezeigt wird. Diese Messgrösse geht in die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit a ein. Da Aufheizgeschwindigkeit k und Schreibergeschwindigkeit konstant sind, genügt es, die Temperatur T_a einmal zu markieren; die Zeitkoordinate des Schreibers ergibt dann einen eindeutigen Zusammenhang zur Manteltemperatur T_a . Abb. 6 zeigt ein so erhaltenes Messdiagramm.

Die Temperaturdifferenz ΔT steigt mit wachsender Temperatur T_a und zeigt am Umwandlungspunkt einen deutlichen Knick. Hier wird die Mantelheizung sofort ausgeschaltet. Mit steigender Temperatur erhöht sich auch der Druck im Autoklaven. Um Messreihen bei konstantem Druck auszuführen, wird der Autoklav beim Überschreiten des Stellwertes am

Abb.: 6

Meßprotokoll zur Bestimmung der Wärmleitfähigkeit



AgJ: P = 600 bar

Aufheizgeschwindigkeit

k = 0.025 K sec^{-1}

Kontaktmanometer durch das elektropneumatische Ventil für Bruchteile einer Sekunde geöffnet. Da der Auslass des Ventils zudem mit einem Blindstopfen fast verschlossen ist, beträgt der Druckverlust nur etwa 2 %. Die durch das Öffnen hervorgerufene Schwankung von ΔT ist durch gradlinige Extrapolation zu den vorangegangenen Messwerten auszugleichen.

Im Anschluss an diese Messreihe wird die Temperaturdifferenz ΔT zur Berechnung von λ bestimmt. Dazu wird die Temperatur T_a des Mantels auf einen konstanten Wert eingeregelt. Ein axialer Wärmefluss erzeugt eine Temperaturdifferenz ΔT_o, die mit einer Gegenspannung auf Null kompensiert wird. Diese Temperaturdifferenzen dienen als Korrektur der ΔT-Werte zur Berechnung von a . Hat ΔT_o einen konstanten Wert erreicht, kann die Innenheizung eingeschaltet werden. Ihre Stromstärke ist durch einen Präzisions-Stromgeber vorgegeben, die Spannung wird mit einem Digital-Multimeter (Keithley, Modell 171) gemessen. Es stellt sich eine Temperaturdifferenz ΔT_λ ein. Der Schreiber registriert die Differenz von ΔT_λ und ΔT_o, die als Messwert für ΔT in die Berechnung von λ eingeht.

Mit Zusatzheizungen an den Enden des Zylinders wurde der axiale Wärmefluss aufgehoben. Ihre Heizleistung wurde so gewählt, dass $\Delta T_o = 0$ wurde. Da Messwerte der Wärmeleitfähigkeit mit und ohne Zusatzheizung innerhalb der Messgenauigkeit keine Veränderung zeigten, konnte auf die Zusatzheizung wieder verzichtet werden. Für dynamische Auf-

heizversuche war sie zudem ungeeignet, da kein Regelthermoelement verfügbar war.

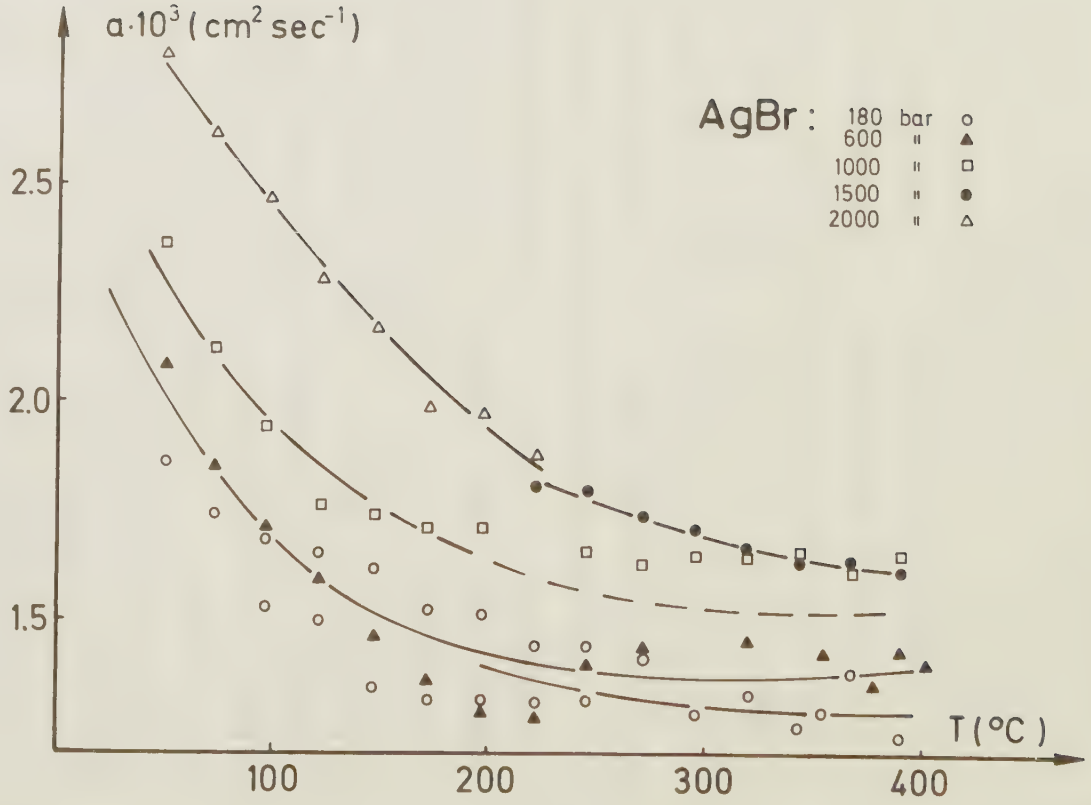
6.3 Messungen an AgBr

Abb. 7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei Drucken zwischen 180 und 3000 bar. Der mit steigender Temperatur abfallende Verlauf von λ ist deutlich zu erkennen. Der Einfluss des Schmelzens ist nicht sichtbar, da alle Messungen bei etwa 400 ^{o} C abgebrochen wurden. Mit steigendem Druck wird λ im gesamten Messbereich zu höheren Werten verschoben.

Die Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von Druck und Temperatur ist in Abb. 8 dargestellt. Auch hier fallen die Messwerte für a mit steigender Temperatur, während a durch Anwendung von Druck wächst. Die Messpunkte sind hier weniger gut durch glatte Kurven anzugleichen. Bei den Messungen an AgBr stand noch kein Schreiber zur Verfügung. Die digitale Anzeige von ΔT musste direkt mit dem Auge beobachtet und der Mittelwert von mehreren Schwingungen als Messwert aufgeschrieben werden. Hierdurch ergaben sich Unsicherheiten bei der genauen Bestimmung der Temperaturdifferenzen.

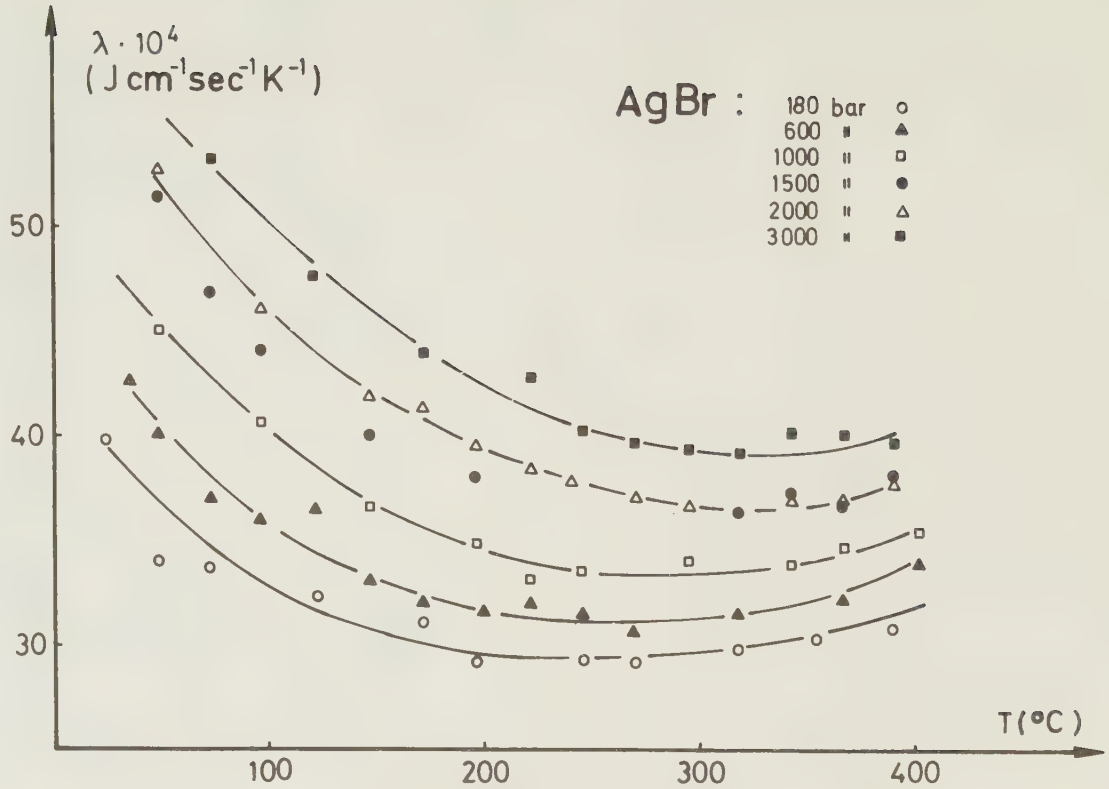
Die Temperaturabhängigkeit der Dichte wurde nach Messungen der linearen Ausdehnungskoeffizienten α von Zieten [19] (Tabelle 1) berechnet. Die Druckabhängigkeit der Dichte ist

Abb.: 8



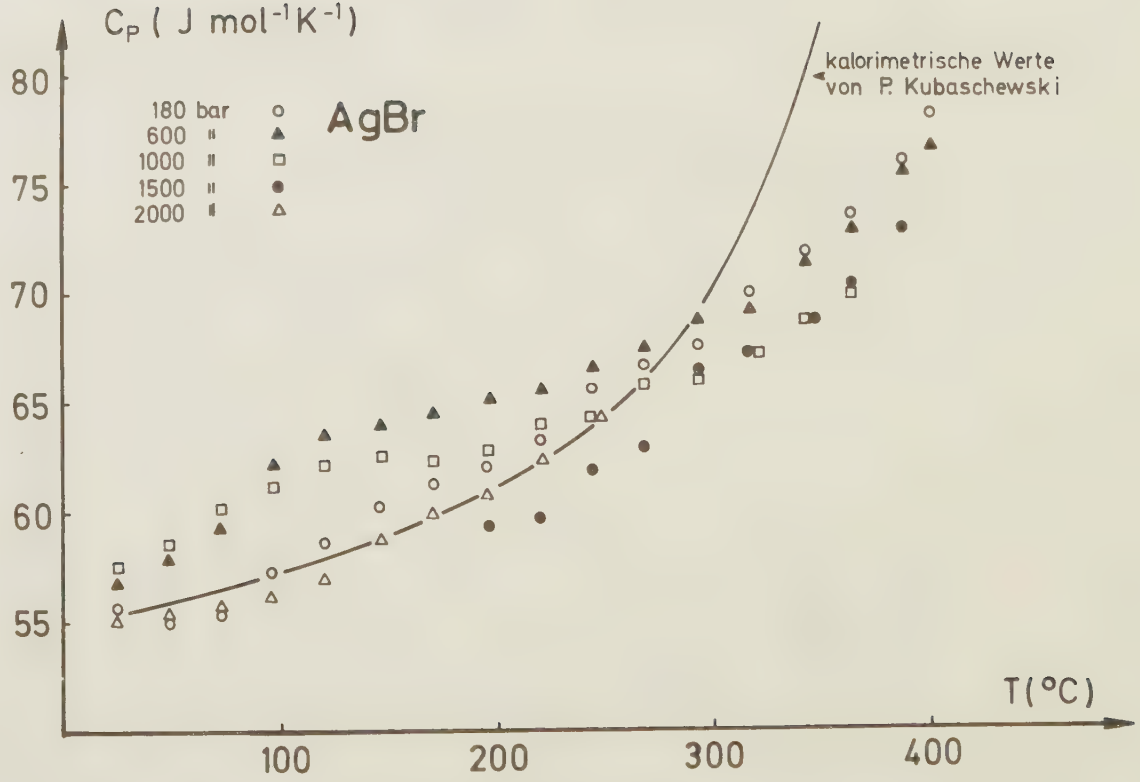
Temperaturleitfähigkeit von AgBr bei versch. Drucken

Abb.: 7



Wärmeleitfähigkeit von AgBr bei versch. Drucken

Abb.: 9



Spezifische Wärmen von AgBr bei versch. Drucken

nach Kompressibilitätsmessungen von Bridgman [20, 21] sehr klein und für diese Messungen zu vernachlässigen.

Aus den isobaren Kurven von λ und a wurden mit Hilfe der berechneten Dichten c_p -Werte bestimmt. Diese Werte sind in Abb. 9 gegen die Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind c_p -Werte von Kubaschewski [25] , die aus kalorimetrischen Messungen bei Normaldruck erhalten wurden, als durchgezogene Linie beigefügt. Bis 300 °C lässt sich bei der vorliegenden Streuung der Messwerte keine eindeutige Veränderung der c_p -Werte mit steigenden Drucken erkennen. Oberhalb 300 °C ergibt sich eine Erniedrigung der c_p -Werte mit steigendem Druck.

6.4 Messungen an AgJ

Abb. 10 zeigt Messwerte für λ und a als Funktion der Temperatur bis zur Umwandlung AgJ II/II' ⟶ AgJ I. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt eine dem AgBr ähnliche Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Auch die Temperaturleitfähigkeit von AgJ wird mit steigender Temperatur geringer. Ein Einfluss des Druckes ist innerhalb der Messgenauigkeit nicht zu erkennen.

Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Druck ist durch Auftragung von Isothermen in Abb. 11 dargestellt. Sie ergeben im untersuchten Temperaturbereich einen linearen Zusammenhang zwischen Druck und Wärmeleitfähigkeit. Mit steigenden Temperaturen wird der Einfluss des Druckes auf

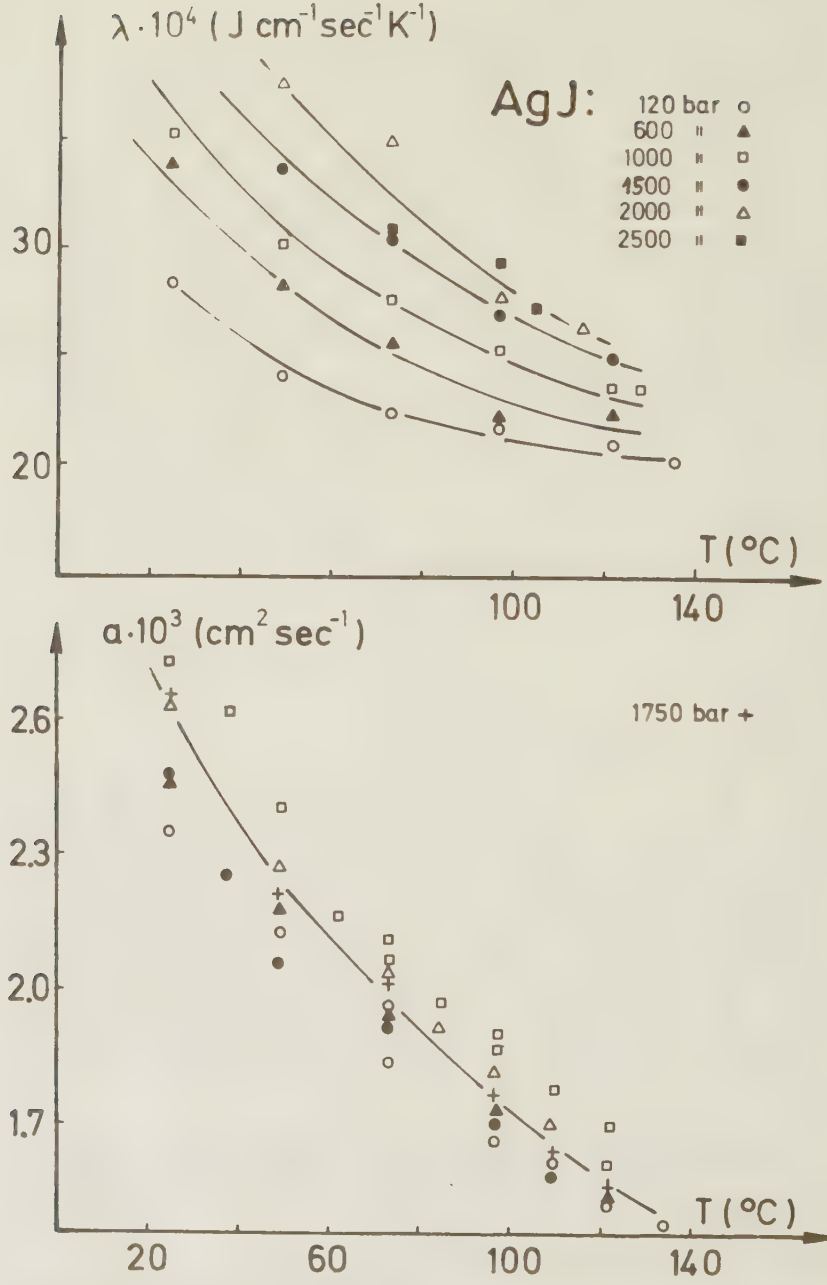
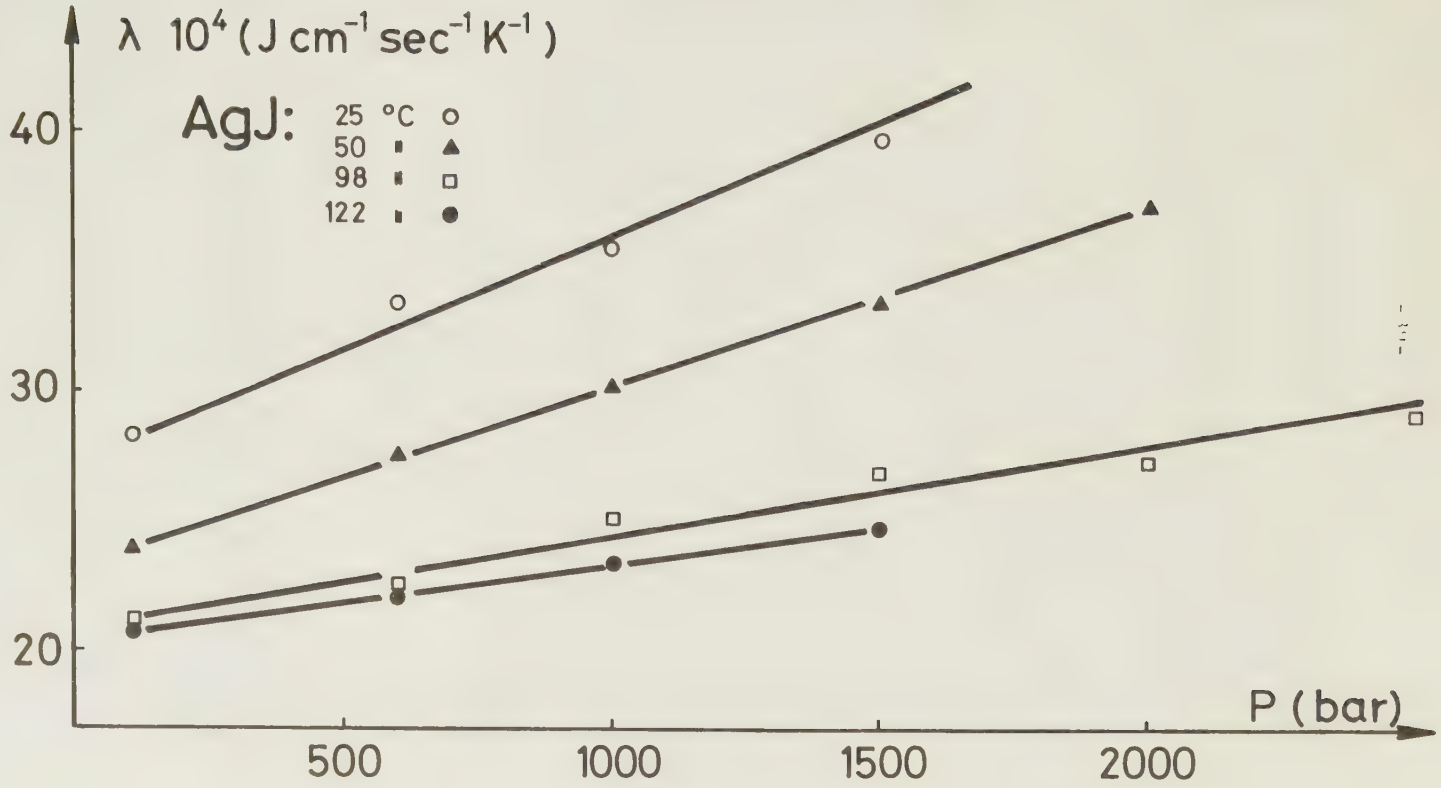


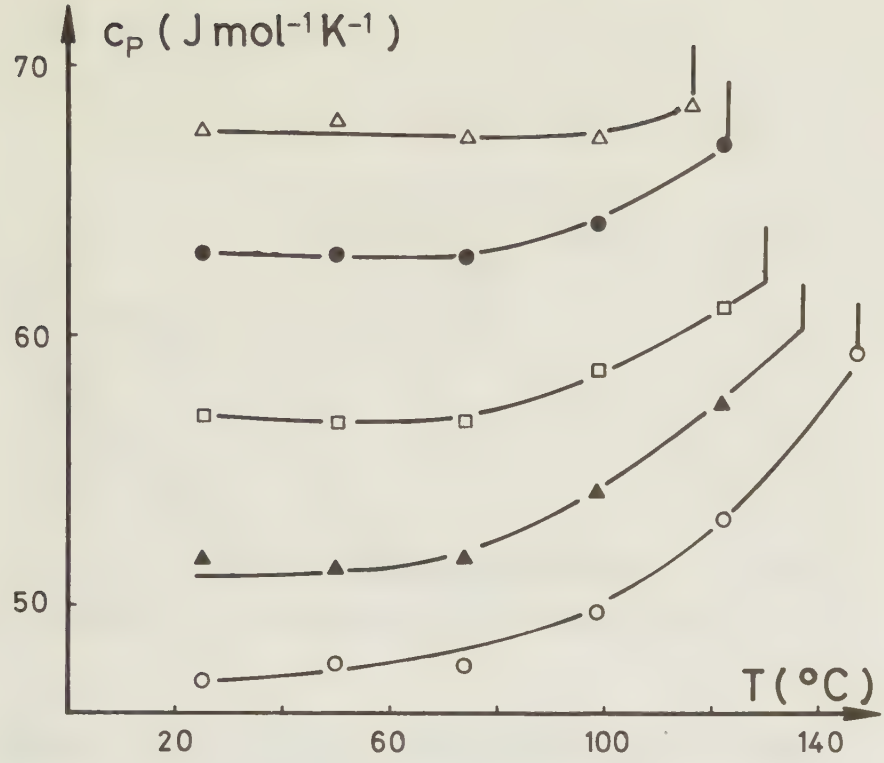
Abb.: 10 Wärme - und Temperaturleitfähigkeit von AgJ

Abb.: 11


λ 10⁴ (J cm⁻¹ sec⁻¹ K⁻¹)
AgJ:
25 °C
50
98
122
40
30
20
500
1000
1500
2000
P (bar)

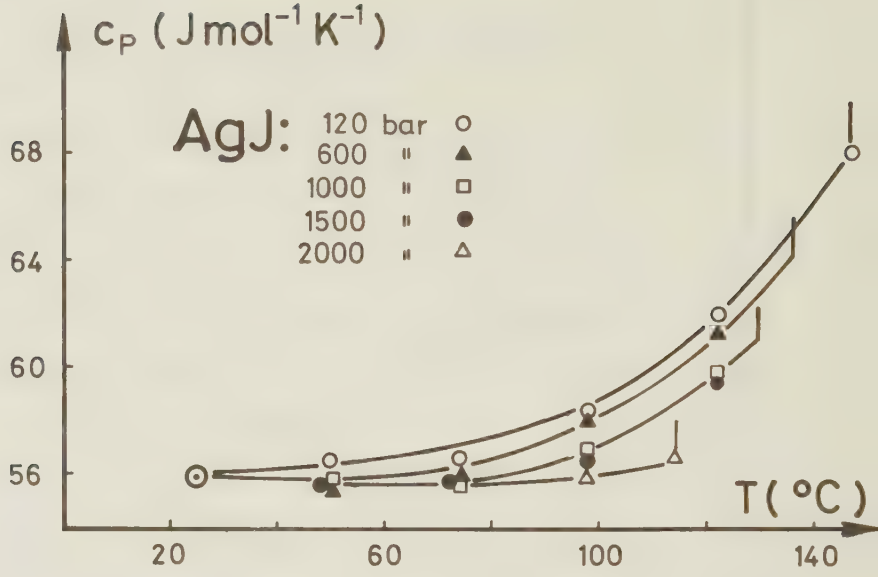
die Wärmeleitfähigkeit geringer.

Für die Berechnung von c_l -Werten aus den Messkurven wurde eine Dichte von 5.68 g cm^{-3} zugrunde gelegt. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte ist nach Messungen von Lawn [18], Bridgman [20] und Neuhaus [26] klein und für unsere Auswertungen zu vernachlässigen. Die so berechneten Werte sind in Abb. 12 gegen die Temperatur aufgetragen. Das Anwachsen der spez. Wärme mit steigendem Druck ist deutlich zu erkennen. Um einen besseren Vergleich des relativen Verlaufs der c_p -Werte bei verschiedenen Drucken zu ermöglichen, wurden sämtliche Kurven auf den c_p -Wert bei 25 °C und Normaldruck von 56 J $mol^{-1}K^{-1}$ [16] normiert. Die so korrigierte spez. Wärmen sind in Abb. 13 gegen die Temperatur aufgetragen und die Umwandlungspunkte (AgJ II/II' → AgJ I) am Ende der c_p-Kurve durch senkrechte Linien gekennzeichnet. Abb. 14 zeigt im T-P Zustandsdiagramm von AgJ den gefundenen Verlauf der Umwandlungslinie (AgJ II/II' ⟶ AgJ I), der mit Werten von Hanson und Fjeldey [36] gut übereinstimmt.



Spezifische Wärmen von Silberjodid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

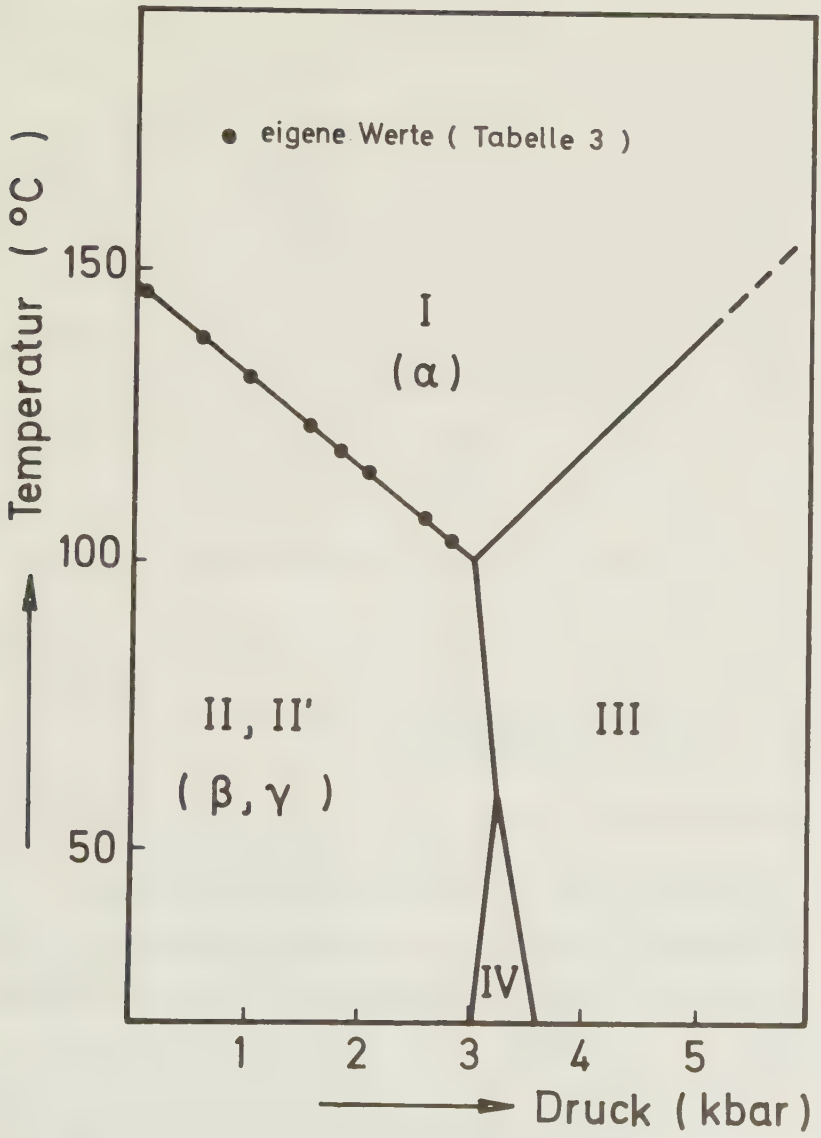
Abb.: 12



Spezifische Wärmen von AgJ bei versch. Drucken normiert auf den Wert ⊙ bei Normaldruck und 25 °C

Abb.: 13

Abb.: 14



P-T Zustandsdiagramm von AgJ
nach R.C. Hanson und T.A.Fjeldly (36)

7. Diskussion

Die Wärmeleitfähigkeit fester Körper ist nach der Theorie von Debye auf den Wärmetransport durch relativ lange thermisch-elastische Wellen zurückzuführen. Könnten diese Wellen einen Kristall ohne jegliche Störung durchdringen, wären grosse Werte der Wärmeleitfähigkeit zu erwarten. In realen Kristallen sind Störeinflüsse auf diesen Wellen jedoch nicht zu vermeiden. Sie werden daher gestreut und sind in ihrer Reichweite begrenzt. Mit diesem einfachen Bild lassen sich die Wärmeleitung in Gasen und in festen Körpern miteinander verknüpfen. Für Gase gilt:

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{\omega} \varrho \bar{\ell} c_v \qquad (21)$$

wenn $\bar{\omega}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit, ϱ die Dichte, $\bar{\ell}$ die mittlere freie Weglänge und c_v die spez. Wärme bei konstantem Volumen bedeuten.

In einem Kristall tritt die mittlere Schallgeschwindigkeit $\bar{\omega}_s$ an die Stelle der von $\bar{\omega}$. Die Strecke, in der die Intensität der Wärmewelle auf den e-ten Teil reduziert wird, ist der mittleren freien Weglänge gleichzusetzen. Bezeichnen wir sie mit $\bar{\ell}_s$, so folgt für die Wärmeleitfähigkeit fester Stoffe nach Debye:

$$\lambda = \frac{1}{4} \bar{\omega}_s \varrho \bar{\ell}_s c_v \qquad (22)$$

Die Änderung des Zahlenfaktors $\frac{1}{3}$ in $\frac{1}{4}$ ist belanglos, da er ohne weiteres in die Definition von $\bar{\ell}$ und $\bar{\ell}_s$ mit einbezogen werden könnte.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Kristalles ist bei vorgegebenem Wert der mittleren Schallgeschwindigkeit $\bar{\omega}_s$ nur in geringem Mass von Dichte und spez. Wärme abhängig. Veränderungen von λ werden in erster Linie durch $\bar{\ell}_s$ bedingt. Da $\bar{\ell}_s$ durch Störungen des Kristallgitters kleiner wird, ist eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit in gleicher Weise zu erwarten.

Der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit von AgBr und AgJ ist in Abb. 7 und 10 dargestellt. Die mit steigender Temperatur anwachsende Störung des Kristallgitters schlägt sich in dem fallenden Verlauf der isobaren Kurven von λ nieder.

Von Silberbromid ist bekannt, dass im Kationen-Gitter bei Temperaturen über 300 °C ein Gemisch von Frenkel- und Schottky-Defekten auftritt [27] . In der Nähe des Schmelzpunktes steigt ihre Konzentration bis über 2 % [2] . Bei höheren Drucken erwartet man im allgemeinen einen Rückgang der Fehlordnung. Diese Annahme wird durch das Anwachsen des Schmelzpunktes mit steigenden Drucken [28] und durch den positiven Ausdehnungskoeffizienten [19] bestätigt. Infolgedessen sollte auch die durch Fehlordnung bedingte Anomalie der spez. Wärmen verkleinert werden. Die vorliegenden Messungen zeigen diesen Effekt bei AgBr (Abb. 9). Eine Auswertung der zusätzlichen spez. Wärmen im Hinblick auf Fehlordnung, wie sie bei kalorimetrisch bestimmten c_p -Werten vorgenommen wurde [29] , ist nicht möglich. Die Unsicher-

heiten der Messwerte lassen nur eine qualitative Aussage vernünftig erscheinen. Neue Messungen, die nach apparativen Verbesserungen bis zu den Schmelzpunkten durchgeführt werden sollen, müssen hier weitere Erkenntnisse liefern.

Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von AgJ führen aufgrund einer weiter entwickelten Messtechnik zu einheitlichen Werten der spez. Wärmen (Abb. 12). Allerdings sind die Kurven in ihren Absolutwerten stark gegeneinander verschoben. Dies ist zum Teil auf schlechten Kontakt des inneren Temperaturmessfühlers zurückzuführen, was beim AgJ wegen des negativen Ausdehnungskoeffizienten in der β-Phase praktisch nicht zu vermeiden ist. Eine einfache thermodynamische Betrachtung zeigt jedoch, dass auch steigender Druck die spez. Wärmen von AgJ zu grösseren Werten verschiebt:

Gesucht wird eine Aussage über die Änderung von c_p mit dem Druck. Aus der thermodynamischen Definition von c_p ergibt sich

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (23)$$

Mit $c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ und Vertauschen der Differentiationsreihenfolge lässt sich Gl. (23) umformen zu

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = T\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \qquad (24)$$

Mit $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$ folgt dann

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T V \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P \qquad (25)$$

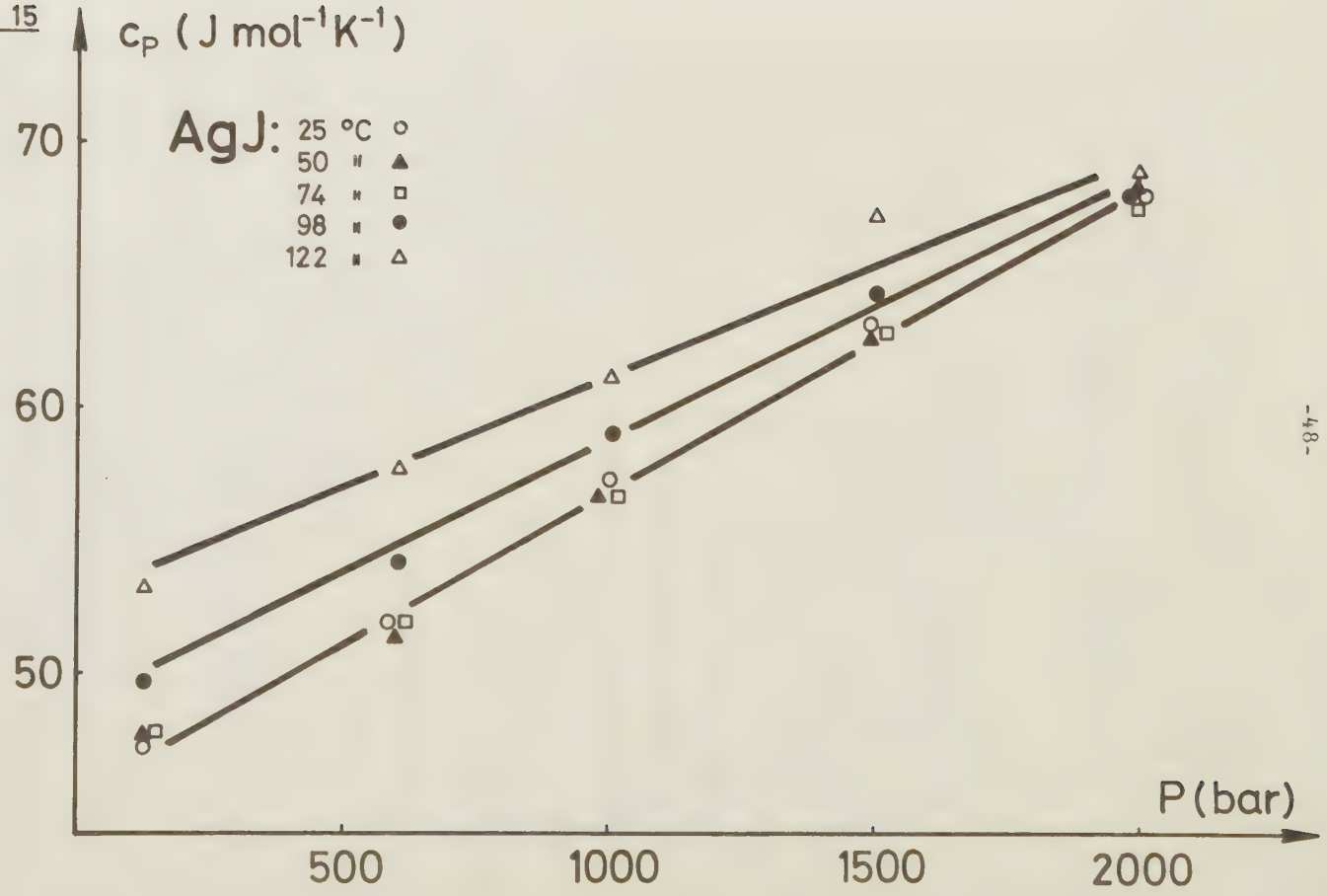
Da beim Silberjodid die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur negativ ist, sollten sich bei einer Auftragung von c_p gegen P (T = const) Kurven mit positiver Steigung ergeben. Dies wird durch die Abb. 15 bestätigt.

Der Einfluss des Druckes auf die Fehlordnung ist in Abb. 13 zu erkennen. Bereits Werte bei 2000 bar zeigen nur noch einen geringen Rest der Fehlordnungsanomalie bei Normaldruck. Der Fehlordnungsgrad wird durch Anwendung von Druck bereits so gross, dass er mit steigender Temperatur nur noch wenig wächst.

Alle Fehlordnungsbetrachtungen gehen davon aus, dass das dicht gepackte Gitter der grossen J-Anionen praktisch fehlerfrei ist, die sehr beweglichen kleinen Ag-Kationen dagegen eine Reihe abweichender Lagen besetzen können. die zu verschiedenen Fehlordnungen führen.

Ein Silberion im β-AgJ. das auf einem normalen Gitterplatz 4 Jodionen im Abstand r als nächste Nachbarn hat, bekommt auf einem Lückenplatz 6 Jodionen im Abstand $2\,r/\sqrt{3}$ als nächste Nachbarn. Eine damit verbundene Kontraktion des Gitters wird bei Betrachtung der räumlichen Verhältnisse

Abb.: 15



im β-AgJ verständlich. Die Oktaederlücke ist etwa 1,5 mal grösser als das Ag^+-Ion [18]. Dieses Fehlordnungsmodell erklärt den negativen Ausdehnungskoeffizienten als Folge anwachsender Fehlordnung mit steigender Temperatur. In gleicher Weise ist die Zunahme fehlgeordneter Teilchen durch steigenden Druck zu verstehen. Ausserdem wird durch das oktaedrisch koordinierte Ag^+-Ion sowohl der Übergang AgJ II ⟶ AgJ I wie auch der Übergang AgJ II ⟶ AgJ III eingeleitet [7].

Temperatur und Druck zeigen für die Gleichgewichtskurve zwischen AgJ I/AgJ II eine lineare Abhängigkeit (Abb. 14). Die mit der Phasenumwandlung verbundene Volumenkontraktion beträgt $\Delta V/V = 5.4\ \%$ [31]. Sie bleibt mit steigendem Druck konstant [6]. Die Clausius-Clapayronsche Gleichung gilt in ihrer allgemeinen Form für jede Phasenumwandlung:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_I - S_{II}}{V_I - V_{II}} \qquad (26)$$

Mit der Steigung der Umwandlungskurve und dem berechneten Wert von $V_I - V_{II}$ nach Messungen von Cohen [31] kann die Umwandlungsenthalpie AgJ II ⟶ AgJ I im untersuchten Druckbereich berechnet werden:

$$\Delta H_u = T \Delta V \frac{dP}{dT}$$

Bei 147 °C und Normaldruck ist

$$\Delta H_u = 5964\ J\,mol^{-1}$$

und stimmt mit den Werten von Nölting [16], Hennicke [27] und Lieser [33] gut überein.

Am Tripelpunkt bei 3000 bar und 100 °C wurde die Umwandlungsenthalpie ΔH_u = 5297 J mol^{-1} berechnet. Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung der berechneten Umwandlungsenthalpien mit Werten aus der Literatur [16, 32 - 34].

Anhang

Dichte von AgBr von 0 °C bis 400 °C

T (°C)	(g cm^{-3})	(mol cm^{-3})
0	6.457	0.0345
50	6.431	0.0342
100	6.387	0.0340
150	6.343	0.0338
200	6.300	0.0335
250	6.258	0.0333
300	6.206	0.0330
350	6.140	0.0327
400	6.05	0.0332

Dichte von AgJ

T (°C)	(g cm^{-3})	Literatur
25	5.683	(37)
144.3	5.679	(38)
145.8	5.685	(39)

Tabelle 1

Tabelle 2

Umwandlungsenthalpien (AgJ II ⟶ AgJ I)

a) Normaldruck:

ΔH_u in $Jmol^{-1}$	5964	6155±300	6238±125	6280±420
Literatur		(16)	(32)	(33)(35)

b) Tripelpunkt:

ΔH_u in $Jmol^{-1}$	5297	4860	5980
Literatur		(34)	(6)

Tabelle 3

Gemessene Umwandlungstemperaturen (AgJ II ⟶ AgJ I)

P (bar)	120	600	1000	1500	1750	2000	2500	2750
T (°C)	145.3	136.7	130	122.7	119	115	106.5	103
	145.6		130				106	
	144.5							

Spez. Wärmen von AgJ bei versch. Drucken in $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$

P (bar) ⟶

T (°C) ↓	120	600	1000	1500	2000
25	47.3	51.9	57.2	63.2	67.9
50	47.9	51.5	56.9	63.2	68.2
74	47.9	51.9	56.9	63.1	67.8
98	4.98	54.1	59.1	64.4	67.6
116					68.8
122	53.3	57.7	61.3	67.4	
145	59.6				

Tabelle 4

Literaturverzeichnis

[1] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger
Conduction of Heat in Solids, Seite 201

[2] J. Nölting
Angew. Chemie 82 (1970) 498

[3] W. Werneke
Pogg. Ann. 142 (1871) 560

[4] Lehmann
Zeitschrift für Kristallographie 1 (1877) 492

[5] G. F. Rodwell
Phil. Trans. London 3 173 (1883) 1125

[6] G. Tammann
Z. phys. Chemie 75 (1911) 733

[7] K. H. Lieser
Z. Phys. Chemie N. F. 5 (1955) 125
Z. phys. Chemie N. F. 9 (1956) 216

[8] G. Burley
Am. Mineralogist 48 (1963) 1266

[9] K. Yamada
Dissertation Göttingen 1958

[10] C. Tubandt, E. Lorenz
Z. phys. Chemie 87 (1914) 513, 543

[11] L. W. Strock
Z. phys. Chemie B 25 (1934) 441

[12] L. W. Strock
Z. phys. Chemie B 31 (1936) 132

[13] K. B. Jacobs
Phys. Rev. 2 51 (1937) 999
53 (1938) 930
54 (1938) 325, 468

[14] T. E. Pochapski
J. Chem. Phys. 21 (1953) 1539

[15] R. W. Christy, A. W. Lawson
J. Chem. Phys. 19 (1951) 517

[16] J. Nölting, D. Rein
Z. phys. Chemie N. F. 66 (1969) 150

[17] B. M. Mogilevskii, A. F. Chudnikovskii
Proc. Int. Conf. Phy. Semicond. 9th, Bd. 2 (1968) 1241

[18] B. R. Lawn
Acta Cryst. 17 (1964) 1341

[19] W. Zieten
Z. Phys. 145 (1946) 125/40

[20] P. W. Bridgman
Phys. Rev. 2 57 (1940) 237/9

[21] P. W. Bridgman
Proc. Am. Acad. Arts Sci. 76 (1945) 117, 415

[22] L. P. Filippov
High Tem. 2 (1964) 733

[23] B. A. Korndorf
Hochdrucktechnik in der Chemie, VEB Verlag Technik Berlin

[24] E. Klein, A. Noisar
Ber. Bunsenges. phys. Chemie 67 (1963) 349

[25] W. Jost. P. Kubaschewski
Z. phys. Chemie N. F. 60 (1968) 69

[26] A. Neuhaus, E. Hinze
Ber. Bunsenges. phys. Chemie 70 (1966) 1073

[27] S. W. Kurnick
J. Chem. Phys. 20 (1952) 218

[28] B. C. Deaton
J. Appl. Phys. 36 (1965) 1500

[29] J. Nölting
Ber. Bunsenges. phys. Chemie 68 (1964) 939

[30] K. H. Lieser
Fortschr. Min. 36 (1958) 96

[31] E. Cohen, H. L. Bredée
Z. phys. Chemie A, 178 (1937) 184

[32] H. Hennicke
Diss. Halle a.d.S. (1938) Seite 17

[33] K. H. Lieser
Z. Phys. Chemie N. F. 2 (1954) 238

[34] P. W. Bridgman
Proc. Am. Acad. Arts Sci. 51 (1915) 55

[35] C. M. Perott, N. H. Fletcher
J. Chem. Phys. 48 (1968) 2143

[36] R. C. Hanson, T. A. Fjeldly
Phys. Rev. , im Druck

[37] H. E. Swanson et al.
Natl. Bur. Std. U.S. Circ. Nr. 539 Bd. 9 (1960) 48/9

[38] E. Cohen, H. L. Bredée
Z. phys. Chem. A 140 (1929) 199

[39] E. Cohen, W. J. D. van Dobbenbrurgh

Z. phys. Chem. A 137 (1928) 289

Lebenslauf

Am 13. 09. 1944 wurde ich, Fritz Bremer, als Sohn des kaufm. Angestellten Joachim Bremer und seiner Frau Wilhelmine, geb. Beyland, in Adelebsen geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich die Volksschule in Adelebsen. Dann wurde ich auf das Felix-Klein-Gymnasium in Göttingen umgeschult, an dem ich im März 1965 die Reifeprüfung bestand.

Nach meiner zweijährigen Dienstzeit bei der Bundeswehr begann ich im Sommersemester 1967 das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen. Im Oktober 1970 bestand ich das Diplomvorexamen in Chemie. Meine Diplomarbeit "Die spezifischen Wärmen von AgBr/CuBr Mischkristallen" fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jost und Univ.Doz. Dr. J. Nölting im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen an. Im Dezember 1971 schloss ich diese Arbeit mit der Diplomprüfung für Chemiker ab.

Im selben Institut befasste ich mich anschliessend mit Untersuchungen von Ionenkristallen unter hohen Drucken. Im Verlauf dieser Arbeiten entstand die vorliegende Dissertation.

Bönecke-Druck 3392-Clausthal-Z. 29